

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054742 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B22D 11/11,
C21C 5/00, 7/00, B22D 11/11

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010807

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2003 (29.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 335.3 18. Dezember 2002 (18.12.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE/DE];
Adalperostrasse 82, 85737 Ismaning (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ACKERMANN, An-
dreas [DE/DE]; Donnersbergerstrasse 22, 80634 München
(DE). KOSLOWSKI, Wolfgang [DE/DE]; Lavaterstrasse
3, 81739 München (DE).(74) Anwalt: SOLF, Alexander; Candidplatz 15, 81543
München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COVERING MEANS FOR A TOP SLAG, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE COV-
ERING MEANS(54) Bezeichnung: ABDECKMITTEL FÜR EINE TOPSCHLACKE, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND VER-
WENDUNG DES ABDECKMITTELS

(57) Abstract: The invention relates to a covering means for a top slag of a metallic molten bath in a metallurgical vessel, particularly one used in the steel industry, containing a material, which melts on the molten bath and which performs metallurgical work. This material is comprised, in essence, of porous granular material whose porosity is such that, at the molten bath temperature, it forms a liquid slag melt layer on the molten bath together with a heat insulating layer comprised of the granular material. The invention also relates to a method for producing the covering means and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Abdeckmittel für eine Topschlacke eines metallischen Schmelzbades in einem metallurgischen Gefäß, insbesondere der Stahlindustrie, enthaltend ein auf dem Schmelzbad schmelzendes, metallurgische Arbeit leistendes Material, wobei das Material im wesentlichen aus porositätem Granulat besteht, dessen Porosität derart ausgebildet ist, dass es bei der Schmelzbadtemperatur eine flüssige Schlackenschmelzschicht auf dem Schmelzbad und darüber eine Wärmedämmschicht aus dem Granulat bildet. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung des Abdeckmittels sowie dessen Verwendung.

**Abdeckmittel für eine Topschlacke, Verfahren zu
seiner Herstellung und Verwendung des Abdeckmittels**

Die Erfindung betrifft ein Abdeckmittel bzw. ein Abdeckmaterial zum Abdecken der freien Oberfläche eines Metallschmelzbades in einem offenen metallurgischen Gefäß, insbesondere bei der Stahlerzeugung im Bereich der Roheisen- und Sekundärmetallurgie und ihr Strangguss, zur Bildung einer Topschlacke. Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung des Abdeckmittels.

Das Schmelzbad in offenen metallurgischen Gefäßen der Stahlindustrie, wie z. B. in Stranggießverteilern (Tundish), wird üblicherweise mit einem Abdeckmittel bzw. einem Abdeckmaterial abgedeckt, das schmilzt und die sogenannte Topschlacke bildet. Die Topschlacke gewährleistet eine flüssige Schutzschicht auf der Metallbadoberfläche, die metallurgische Arbeit für z. B. den oxydischen Reinheitsgrad leisten soll, indem sie z. B. eine Gasaufnahme aus der Atmosphäre verhindert und aus der Schmelze nichtmetallische Einschlüsse absorbiert.

Topschlackenmittel zur Abdeckung eines Schmelzbades haben in der Regel einen Schmelzpunkt, der typischerweise 150 °C unter der Liquidustemperatur der Schmelze liegt, so dass sie nach dem Aufbringen nach kurzer Zeit aufschmelzen.

Die Zusammensetzung der Topschlacke richtet sich nach den Anforderungen des metallischen Schmelzbades. Für die Stahlerzeugung werden meist basische Abdeckmittel auf Calciumaluminatbasis, z. B. $C_{12}A_7$ ($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$) verwendet. Dabei kann es sich z. B. um Gemenge oder Schmelzprodukte aus einem Al_2O_3 -Träger wie Bauxit oder Tonerde und einem CaO -Träger wie Kalkstein, Branntkalk oder Dolomit handeln. Es kommen aber auch z. B. Stranggießpulver als Gemenge aus SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fluor oder Sodakomponenten oder Vanadinschlackenmittel zum Einsatz.

Die flüssige Schlackenschicht führt große Wärmemengen aus dem Schmelzbad nach außen ab und verursacht somit hohe Wärmeverluste. Um dies zu verhindern, wird auf die Schlacke ein Wärmedämmmittel aufgeschichtet. Die Wärmedämmmittel sollen bei den Schmelzbad- und Schlackenschmelztemperaturen nicht schmelzen und derart inert sein bzw. nicht reagieren, so dass sie an der metallurgischen Arbeit nicht teilnehmen. Beispielweise wird als wärmedämmendes Mittel biogene Kieselsäure in Form von Reisschalenasche verwendet. Darüber hinaus finden granuliert sprühgetrocknete Granulate Verwendung, die in Form von Minihohlkugeln vorliegen.

In der Praxis wird die Metallschmelze meist zuerst mit dem Topschlackenmittel abgedeckt; danach wird das Wärmedämmmittel auf die schmelzflüssige Topschlacke gegeben. Die Kombination aus Topschlacke plus Wärmedämmmittel wird auch „Sandwich-Abdeckung“ genannt.

Nachteilig an diesem bekannten Sandwich-Abdeckverfahren mit Wärmedämmung ist zum einen, dass zwei unterschiedliche Mittel verwendet werden müssen. Man muss zwei Produkte bevorraten und beachten, dass sie vor Ort nicht verwechselt werden. Zum anderen finden dennoch Reaktionen zwischen dem trockenen festeren Wärmedämmmittel und der flüssigen Topschlacke statt, die die metallurgische Arbeit der Topschlacke beeinträchtigen. Beispielsweise kann von der Topschlacke bis zur Sättigungsgrenze SiO_2 aus der Reisschalenasche aufgenommen werden mit der Folge, dass von der Topschlacke Sauerstoff an die Metallschmelze abgegeben wird, was eigentlich durch die Topschlacke verhindert werden soll.

Schmelzen in metallurgischen Gießpfannen werden häufig ebenfalls mit wärmedämmenden Mitteln abgedeckt. Die Schmelzbadoberfläche einer Gießpfanne wird z. B. am Ende der metallurgischen Arbeit mit dem wärmedämmenden Material abgedeckt, wodurch die thermischen Verluste reduziert werden.

In einigen Fällen wird auch schon vor Beendigung der metallurgischen Arbeit eine thermische Isolation aufgebracht, z. B. wenn längere Transport- oder Standzeiten vom Abstich zur nächsten Behandlungsstufe vorgesehen sind. Dabei ist gegebenenfalls die thermisch isolierende Abdeckung vor der nächsten Behandlungsstufe durch Abschlacken wieder zu entfernen, weil sie die folgende metallurgische Arbeit einer danach aufgetragenen Topschlacke behindern würde. Diese Maßnahme erfordert zusätzlichen Aufwand, verzögert

die metallurgische Arbeit erheblich und führt zu nicht unbeträchtlichen Materialverlusten bezüglich des Wärmedämmmittels.

Aufgabe der Erfindung ist, eine gute metallurgische Arbeit eines Abdeckmittels für ein metallurgisches Schmelzbad und eine einfachere Wärmedämmung zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird durch die Ansprüche 1, 12 und 24, 25 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung werden in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung betrifft somit ein körniges Abdeckmittel, dessen Schmelze eine für die metallurgische Arbeit erforderliche, chemische und mineralogische Zusammensetzung aufweist und das auf einem metallischen Schmelzbad sowohl die Schlackenschmelze als auch darüber durch eine entsprechende Porosierung der Körner eine Wärmedämmschicht ausbildet.

Mithin erfüllt das erfindungsgemäße Topschlackenmaterial synergistisch auch die Funktion eines Wärmedämmmittels, indem die Körner aufgrund einer Porosierung eine entsprechende wärmedämmende Porosität aufweisen.

Wird das erfindungsgemäß porosierte Schlackenmaterial auf das metallische Schmelzbad aufgebracht, schmilzt ein vorbestimmter Teil des Materials der Beschichtung, der mit der Schmelzbadoberfläche direkt in Kontakt steht und bildet eine schmelzflüssige Schlackenschicht. Darüber befindet sich porosiertes, trockenes, festes Schlackenmaterial in loser Schüttung, wobei in einem Übergangsbereich sowohl Schlackenschmelze als auch porosiertes Schlackenmaterial vorhanden ist. Die Wärmedämmung ergibt sich im wesentlichen aus der Kornporosität und den Zwischenräumen zwischen den Körnern des Topschlackenmaterials (Zwischenkornvolumen) der Schüttung.

Die Menge des aufzubringenden Topschlackenmaterials richtet sich nach der erforderlichen metallurgischen Arbeit und nach der gewünschten Wärmedämmung.

Eine besondere weitere synergistische Leistung des erfindungsgemäßen Topschlackenmaterials wird dadurch erbracht, dass durch die metallurgische Arbeit verbrauchte Elemente bzw. Stoffe der Topschlackenschmelze automatisch aus dem darüber liegenden Übergangsbereichmaterial und/oder dem Material der wärmedämmenden Schicht nachgeliefert werden

können. Verarmt die Schlackenschmelze an einem bestimmten Bestandteil, ergibt sich ein Konzentrationsgefälle, das durch Nachlieferung des Bestandteils aus dem nicht geschmolzenen Material kompensiert wird. Auf diese Weise stellen sich optimale Verhältnisse für die metallurgische Arbeit langfristig selbsttätig ein.

Die Erfindung geht somit einen völlig neuen Weg, die Wärmedämmung zu gewährleisten, der zudem überraschend viele Vorteile erbringt. Beispielsweise ist es kein Problem mehr, gefüllte Gießpfannen, die längere Zwischenzeiten verbringen müssen, mit dem erfindungsgemäßen Topschlackenmaterial lediglich zunächst wärmedämmend abzudecken, ohne dass wesentliche Mengen flüssiger Schlacke erzeugt werden. Anschließend erst wird für die metallurgische Arbeit das wärmedämmende Material zur Topschlacke aufgeschmolzen. Das Entfernen von Wärmedämmmittel vor der metallurgischen Arbeit, das bisher erforderlich war, entfällt damit.

Das erfindungsgemäße porosierte Topschlackenmaterial kann z. B. hergestellt werden, indem mindestens ein Ausgangsstoff verwendet wird, der bei Entwässerung oder Calcinationsreaktionen gasförmige Stoffe freisetzt und dabei Poren erzeugt. Vorzugsweise werden gemahlene, z. B. auf $< 90 \mu\text{m}$ gemahlene Topschlackenrohstoffe mit einem Bindemittel versetzt, das bei niedrigeren Temperaturen ausbrennt und ermöglicht, aus dem Gemenge in einer Pelletier- oder Granuliereinrichtung, z. B. auf einem Granulierteller oder in einer Granuliertrommel, Körper bestimmter Korngröße zu erzeugen. Die Körper bzw. Pellets oder Granalien werden derart wärmebehandelt, dass das Bindemittel ausbrennt, die Rohstoffe entwässern und/oder calcinieren und eine keramische Bindung und/oder Sinterbindung bewirkt wird. Nach dem Abkühlen erhält man feste Pellets oder Granalien mit Poren, die durch Entwässerung und/oder Ausbrennen und/oder Calcination eingebracht sind.

Als Bindemittel werden vorzugsweise Wasser, Wasserglas, Kunstharze, Sulfitablauge, Phosphatverbindungen und/oder Branntkalk verwendet.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden zur Porosierung den Bindemittel-Rohstoffgemengen organische Ausbrennstoffe zugegeben, die Porosität durch Ausbrennen erzeugen. Diese Porosierungsmittel wie Papierfasern, Sägespäne, Sägemehl, Holzspäne, Styroporgranulate oder dergleichen werden insbesondere dann verwendet, wenn die Ausgangsrohstoffe keine oder nur wenig Poren beim Brennen erzeugen.

Selbstverständlich erzeugen auch die ausbrennenden Bindemittel zusätzliche Poren, so dass der Porenanteil durch die Bindemittelzugabe, die Auswahl entwässerbarer und/oder calcinierbarer Ausgangsstoffe und/oder die Ausbrennstoffe gesteuert werden kann.

Vorzugsweise werden Pellets oder Granalien hergestellt, die Korngrößen zwischen 1 und 50 mm, insbesondere zwischen 3 und 20 mm aufweisen, wobei vorteilhaft ist, bezüglich der Korngrößenverteilung möglichst enge Kornfraktionen zu verwenden, so dass in der Kornpackung auf einem Schmelzbad oder auf der Schlackenschmelze möglichst viel Luft in den Kornwickeln vorhanden ist, wodurch die Wärmedämmung weitergehend erhöht wird.

Zweckmäßigerweise weisen die Pellets oder Granalien im körnigen Gut eine Porosität von 5 bis 70 Vol.-%, insbesondere von 20 bis 60 Vol.-% auf.

Bevorzugte Schüttdichten des erfindungsgemäßen Topschlackenmaterials liegen zwischen 0,2 und 1,6 kg/dm³, insbesondere zwischen 0,3 und 1,3 kg/dm³.

Besonders geeignet sind porosierte basische Topschlackenmittel für die Stahlerzeugung auf der Basis von Calciumaluminaten im Verhältnis von:

$\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,25 bis 4, insbesondere von 1,0 bis 1,5

Bis 15 M.-% an Nebenphasen können enthalten sein. Diese sind z. B. MgO und/oder MgOSiO₂ und/oder TiO₂ und/oder Fe₂O₃ und/oder Alkalien.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird erfindungsgemäßes Topschlackenmaterial hergestellt, indem dem Rohstoffgemenge ein Blähmittel und Wasser oder ein Schäummittel und Wasser zugesetzt wird, so dass die Mischung bläht oder schäumt und dadurch Poren erzeugt werden. Anschließend kann die geblähte oder geschäumte Mischung gebrannt und nach der Abkühlung zur gewünschten Körnung gebrochen werden.

Anstelle eines Schäummittels kann dem trockenen Gemenge oder einer wässrigen Mischung auch ein vorgeschäumter Schaum untergemengt werden.

Auch diese Herstellungsverfahren ermöglichen auf einfache Weise eine vorbestimmbare bzw. gesteuerte Porosierung, wobei auch eine Kombination mit der Porenerzeugung über Ausbrennmittel und Calcination gewählt werden kann.

Anhand des folgenden Beispiels wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Topschlackenprodukts näher erläutert.

Aus Rohbauxit und Kalksteinmehl jeweils einer Feinheit $< 90 \mu\text{m}$ und Wasser als Bindemittel wurde ein formbares Gemenge hergestellt, dessen $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 1,14 ergab. Die Bindemittelmenge wurde derart eingestellt, dass auf einem Granulierteller Granalien in einer Kornfraktion zwischen 5 und 20 mm erzeugt werden konnten.

Die Granalien wurden bis 1250°C derart aufgeheizt, dass das Bindemittel ausbrannte, die Bauxit- und Kalksteinkomponente calcinierte und eine keramische Bindung der calcinierten Körner erfolgte.

Nach der Abkühlung lag ein porosiertes, körniges, rieselfähiges Topschlackenmaterial aus Calciumaluminat in etwa der Ausgangszusammensetzung bezüglich Al_2O_3 und CaO und der Ausgangskornfraktion vor, das abgepackt und versandt werden konnte.

Aufgebracht auf ein Stahlschmelzbad in einem Stranggießverteiler (Tundish) wurde übereinander eine schmelzflüssige Schlackenschicht, ein Übergangsbereich und eine wärmedämmende Schüttschicht erzeugt. Die Wärmedämmung war vergleichbar mit herkömmlichen Wärmedämmmitteln. Die metallurgische Arbeit der Schlacke war ebenfalls ausgezeichnet und vor allem dauerhafter als bei der herkömmlichen Schlacke gleicher Sandwichabdeckung. Dies ergab sich offensichtlich durch die Nachlieferung an Stoffen aus dem wärmedämmenden Granulat über der Schlacke, die bei der metallurgischen Arbeit in der Schlacke verbraucht waren, als auch durch Vermeidung von chemischen Reaktionen zwischen der Topschlacke und dem Wärmedämmmittel.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, nicht porosiertes an sich bekanntes Topschlackenmaterial mit erfindungsgemäßigem porosierten Topschlackenmaterial möglichst gleicher oder ähnlicher, d. h. metallurgisch gleich wirkender Zusammensetzung zu kombinieren, in dem zunächst das Schmelzbad mit dem bekannten, nicht porosierten Topschlackenmaterial abgedeckt wird, das sehr schnell schmilzt. Anschließend wird erfindungsgemäßes Topschlackenmaterial auf die Schlackenschmelze aufgebracht, das im wesentlichen lediglich

wärmedämmend wirkt und verbrauchte Stoffe an die Schlackenschmelze nachliefern kann. Dabei kann – wie bei der oben beschriebenen erfindungsgemäßen „Monoabdeckung“ – die Wärmedämmung über die Auswahl der Kornfraktion und/oder der Porosität im Gut gezielt eingestellt werden. Dies ist beispielsweise möglich durch die Kombination verschiedener Kornfraktionen und/oder verschiedener Porositäten im Gut.

Ansprüche

1. Abdeckmittel für eine Topschlacke eines metallischen Schmelzbades in einem metallurgischen Gefäß, insbesondere der Stahlindustrie, enthaltend ein auf dem Schmelzbad schmelzendes, metallurgische Arbeit leistendes Material,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Material im wesentlichen aus porosiertem Granulat besteht, dessen Porosität derart ausgebildet ist, dass es bei der Schmelzbadtemperatur eine flüssige Schlackenschmelzschicht auf dem Schmelzbad und darüber eine Wärmedämmschicht aus dem Granulat bildet.
2. Abdeckmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
es in einer Kornfraktion zwischen 1 und 50 mm, insbesondere zwischen 2 und 20 mm vorliegt.
3. Abdeckmittel nach Anspruch 1 und/oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
es ein Produkt aus geformten Granalien und/oder ein pelletiertes Produkt ist.
4. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
es ein granuliertes Schaumprodukt und/oder ein geblähtes, granuliertes Produkt ist.
5. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körner eine durch Entwässerung und/oder Calcination erzeugte Porosität aufweisen.
6. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körner eine durch organische Ausbrennstoffe erzeugte Porosität aufweisen.
7. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
es im wesentlichen aus einem Calciumaluminat besteht.

8. Abdeckmittel nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Calciumaluminat, die folgende chemische Analyse aufweisen:

$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,25 bis 4, insbesondere von 1,0 bis 1,5

wobei vorzugsweise bis zu 15 M.-% Nebenphasen, insbesondere MgO und/oder MgOSiO_2 und/oder TiO_2 und/oder Fe_2O_3 und/oder Alkalien vorhanden sind.

9. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Körner eine Porosität von 5 bis 70, insbesondere von 20 bis 60 Vol.-% aufweisen.

10. Verfahren zur Herstellung eines Abdeckmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei bei hohen Temperaturen miteinander reagierende, feinteilige mineralische, für eine Topschlacke taugliche Rohstoffe gemengt und bis zur Reaktion erhitzt werden,

dadurch gekennzeichnet, dass

- a) mindestens ein Rohstoff verwendet wird, der entwässert und/oder calciniert wird und dabei Wasserdampf und/oder gasförmige Produkte freisetzt,
- b) das Gemenge mit einem ausbrennbaren Bindemittel zu einer formbaren Masse angemacht wird,
- c) die formbare Masse zu körnigem Gut geformt, insbesondere zu Granalien granuliert oder zu Pellets pelletiert wird,
- d) das körnige Gut derart aufgeheizt wird, dass das Bindemittel ausbrennt, durch Dehydratation und/oder Calcination Poren erzeugt werden und anschließend eine keramische Bindung und/oder eine Sinterbindung der Rohstoffe erzeugt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, dass

gemahlene Rohstoffe mit Korngrößen $< 90 \mu\text{m}$ verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 und/oder 11,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Bindemittel Wasser, Wasserglas, Kunstharze, Sulfitablauge, Phosphatverbindungen und/oder Branntkalk verwendet werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines Abdeckmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei bei hohen Temperaturen miteinander reagierende, feinteilige mineralische, für eine Tropschlacke taugliche Rohstoffe gemengt und bis zur Reaktion erhitzt werden,

dadurch gekennzeichnet, dass

- a) die Rohstoffe mit Wasser und einem Schäummittel und/oder einem Blähmittel und/oder einem Schaum gemengt werden, so dass Poren in die wässrige Masse eingebracht werden,
- b) die Masse gebrannt wird, bis eine keramische Bindung und/oder eine Sinterbindung erzeugt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet, dass

das gebrannte Produkt zerkleinert und klassiert wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14,

dadurch gekennzeichnet, dass

zur Porosierung organische Ausbrennstoffe dem Gemenge zugegeben werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet, dass

Papierfasern, Sägemehl, Sägespäne, Holzspäne und/oder Styroporgranulat zugesetzt werden.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 16,

dadurch gekennzeichnet, dass

Rohstoffe zur Erzeugung von Calciumaluminaten verwendet werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

Rohstoffe verwendet werden, die im Gemenge den folgenden Chemismus gewährleisten:

CaO/ Al₂O₃ von 0,25 bis 4, insbesondere von 1,0 bis 1,5

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass
Rohstoffe einer Feinheit $< 90 \mu\text{m}$ verwendet werden.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass
Rohstoffe verwendet werden, die bis zu 15 M.-% Nebenphasen aufweisen.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Nebenphasen MgO und/oder MgOSiO_2 und/oder TiO_2 und/oder Fe_2O_3 und/oder Alkalien sind.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass
bei Temperaturen bis 1250°C gebrannt wird.
23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass
entwässernde und/oder calcinierende Rohstoffe verwendet werden.
24. Verwendung eines porosierten, eine Topschlackenschmelze und eine Wärmedämmschicht auf einem metallurgischen Schmelzbad bildenden Topschlackenmittels, insbesondere eines Topschlackenmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, insbesondere eines Topschlackenmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 23, als Monobeschichtung auf einem Metallschmelzbad, insbesondere auf einem Stahlschmelzbad, insbesondere in der Stahlindustrie.
25. Verwendung eines porosierten, eine Wärmedämmschicht auf einem metallurgischen Schmelzbad bildenden Topschlackenmittels, insbesondere eines Topschlackenmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, insbesondere eines Topschlackenmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 23, als Wärmedämmmittel auf einem Schmelzbad oder einer Topschlackenschmelze, insbesondere in der Stahlindustrie.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 02 März 2004 (02.03.04) eingegangen,
ursprüngliche Ansprüche 1 – 25 durch neue Ansprüche 1 – 24 ersetzt]

Ansprüche

1. Abdeckmittel für eine Topschlacke eines metallischen Schmelzbades in einem metallurgischen Gefäß, insbesondere der Stahlindustrie, enthaltend ein auf dem Schmelzbad schmelzendes, metallurgische Arbeit leistendes Material,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Material im wesentlichen aus porosiertem Granulat besteht, dessen Porosität derart ausgebildet ist, dass es bei der Schmelzbadtemperatur eine flüssige Schlackenschmelzschicht auf dem Schmelzbad und darüber eine Wärmedämmschicht aus dem Granulat bildet., und das im wesentlichen aus einem Calciumaluminat besteht.
2. Abdeckmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
es in einer Kornfraktion zwischen 1 und 50 mm, insbesondere zwischen 2 und 20 mm vorliegt.
3. Abdeckmittel nach Anspruch 1 und/oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
es ein Produkt aus geformten Granalien und/oder ein pelletiertes Produkt ist.
4. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
es ein granuliertes Schaumprodukt und/oder ein geblähtes, granuliertes Produkt ist.
5. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körner eine durch Entwässerung und/oder Calcination erzeugte Porosität aufweisen.
6. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körner eine durch organische Ausbrennstoffe erzeugte Porosität aufweisen.

7. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Calciumaluminat, die folgende chemische Analyse aufweisen:

CaO/Al₂O₃ von 0,25 bis 4, insbesondere von 1,0 bis 1,5

wobei vorzugsweise bis zu 15 M.-% Nebenphasen, insbesondere MgO und/oder MgOSiO₂ und/oder TiO₂ und/oder Fe₂O₃ und/oder Alkalien vorhanden sind.
8. Abdeckmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körner eine Porosität von 5 bis 70, insbesondere von 20 bis 60 Vol.-% aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung eines Abdeckmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei bei hohen Temperaturen miteinander reagierende, feinteilige mineralische, für eine Topschlacke taugliche Rohstoffe gemengt und bis zur Reaktion erhitzt werden,
dadurch gekennzeichnet, dass
- a) mindestens ein Rohstoff verwendet wird, der entwässert und/oder calciniert wird und dabei Wasserdampf und/oder gasförmige Produkte freisetzt,
 - b) das Gemenge mit einem ausbrennbaren Bindemittel zu einer formbaren Masse angemacht wird,
 - c) die formbare Masse zu körnigem Gut geformt, insbesondere zu Granalien granuliert oder zu Pellets pelletiert wird,
 - d) das körnige Gut derart aufgeheizt wird, dass das Bindemittel ausbrennt, durch Dehydratation und/oder Calcination Poren erzeugt werden und anschließend eine keramische Bindung und/oder eine Sinterbindung der Rohstoffe erzeugt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
gemahlene Rohstoffe mit Korngrößen < 90 µm verwendet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 und/oder 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Bindemittel Wasser, Wasserglas, Kunstharze, Sulfitablauge, Phosphatverbindungen und/oder Branntkalk verwendet werden.

12. Verfahren zur Herstellung eines Abdeckmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei bei hohen Temperaturen miteinander reagierende, feinteilige mineralische, für eine Topschlacke taugliche Rohstoffe gemengt und bis zur Reaktion erhitzt werden,

dadurch gekennzeichnet, dass

- a) die Rohstoffe mit Wasser und einem Schäummittel und/oder einem Blähmittel und/oder einem Schaum gemengt werden, so dass Poren in die wässrige Masse eingebracht werden,
- b) die Masse gebrannt wird, bis eine keramische Bindung und/oder eine Sinterbindung erzeugt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet, dass

das gebrannte Produkt zerkleinert und klassiert wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13,

dadurch gekennzeichnet, dass

zur Porosierung organische Ausbrennstoffe dem Gemenge zugegeben werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet, dass

Papierfasern, Sägemehl, Sägespäne, Holzspäne und/oder Styroporgranulat zugesetzt werden.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 15,

dadurch gekennzeichnet, dass

Rohstoffe zur Erzeugung von Calciumaluminaten verwendet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet, dass

Rohstoffe verwendet werden, die im Gemenge den folgenden Chemismus gewährleisten:

$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,25 bis 4, insbesondere von 1,0 bis 1,5

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** Rohstoffe einer Feinheit $< 90 \mu\text{m}$ verwendet werden.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** Rohstoffe verwendet werden, die bis zu 15 M.-% Nebenphasen aufweisen.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nebenphasen MgO und/oder MgOSiO_2 und/oder TiO_2 und/oder Fe_2O_3 und/oder Alkalien sind.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Temperaturen bis 1250°C gebrannt wird.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** entwässernde und/oder calcinierende Rohstoffe verwendet werden.
23. Verwendung eines porierten, eine Topschlackenschmelze und eine Wärmedämmschicht auf einem metallurgischen Schmelzbad bildenden Topschlackenmittels, insbesondere eines Topschlackenmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, insbesondere eines Topschlackenmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 22, als Monobeschichtung auf einem Metallschmelzbad, insbesondere auf einem Stahlschmelzbad, insbesondere in der Stahlindustrie.
24. Verwendung eines porierten, eine Wärmedämmschicht auf einem metallurgischen Schmelzbad bildenden Topschlackenmittels, insbesondere eines Topschlackenmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, insbesondere eines Topschlackenmittels hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 22, als Wärmedämmmittel auf einem Schmelzbad oder einer Topschlackenschmelze, insbesondere in der Stahlindustrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B22D11/111 C21C5/00 C21C7/00 B22D11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22D C21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 28 368 C (HELLER GEORG) 4 March 1999 (1999-03-04) abstract column 3, line 53 -column 4, line 16; claims 6,7	1-6, 10-13, 24,25
A		7-9, 14-23
X	K. SCHWERTDFEGER: "Metallurgie des Stranggiessens", VERLAG STAHLSEISEN , DÜSSELDORF XP002264211 ISBN: 3-514-00350-5 page 236, paragraph 1; table 3.2.1 --- -/-	1-3,6-8, 10-12, 24,25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2003

Date of mailing of the international search report

05/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Catana, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10807

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 565 (M-907), 14 December 1989 (1989-12-14) -& JP 01 237049 A (SHIN NIPPON KAGAKU KOGYO CO LTD; OTHERS: 01), 21 September 1989 (1989-09-21) abstract	1-4, 10, 12, 13, 24, 25
X	DE 37 42 415 C (FRANK & SCHULTE GMBH) 1 December 1988 (1988-12-01) abstract column 2, line 62 -column 3, line 39	1-4, 10-13, 24, 25
A		5-9, 14-23
X	DE 37 27 619 C (HAGENBURGER CHAMOTTE TON) 24 November 1988 (1988-11-24) abstract; claims 1-3	1-7, 24, 25
A	DE 101 24 926 A (NOACK HANS-PETER) 28 November 2002 (2002-11-28)	
A	DE 38 23 410 C (H. KRAMER GMBH & CO KG) 24 May 1989 (1989-05-24)	
A	DE 42 30 161 A (VEITSCH RADEX AG) 10 March 1994 (1994-03-10)	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 131 (C-114), 17 July 1982 (1982-07-17) -& JP 57 057824 A (SAKAI KAGAKU KOGYO KK), 7 April 1982 (1982-04-07) abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) -& JP 10 258343 A (NIPPON STEEL METAL PROD CO LTD), 29 September 1998 (1998-09-29) abstract	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10807

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19728368	C	04-03-1999	DE 19728368 C1	04-03-1999
JP 01237049	A	21-09-1989	NONE	
DE 3742415	C	01-12-1988	DE 3742415 C1	01-12-1988
DE 3727619	C	24-11-1988	DE 3727619 C1	24-11-1988
DE 10124926	A	28-11-2002	DE 10124926 A1	28-11-2002
DE 3823410	C	24-05-1989	DE 3823410 C1	24-05-1989
DE 4230161	A	10-03-1994	DE 4230161 A1	10-03-1994
			BE 1007447 A3	04-07-1995
			FR 2695334 A1	11-03-1994
			IT 1272591 B	26-06-1997
JP 57057824	A	07-04-1982	NONE	
JP 10258343	A	29-09-1998	JP 3226829 B2	05-11-2001
			CN 1197705 A ,B	04-11-1998

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10807

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B22D11/111 C21C5/00 C21C7/00 B22D11/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B22D C21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 28 368 C (HELLER GEORG) 4. März 1999 (1999-03-04) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 53 -Spalte 4, Zeile 16; Ansprüche 6,7	1-6, 10-13, 24,25
A		7-9, 14-23
X	K. SCHWERTDFEGER: "Metallurgie des Strangiessens", VERLAG STAHLSEISEN , DÜSSELDORF XP002264211 ISBN: 3-514-00350-5 Seite 236, Absatz 1; Tabelle 3.2.1 --- -/--	1-3,6-8, 10-12, 24,25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Catana, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 03/10807

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 565 (M-907), 14. Dezember 1989 (1989-12-14) -& JP 01 237049 A (SHIN NIPPON KAGAKU KOGYO CO LTD;OTHERS: 01), 21. September 1989 (1989-09-21) Zusammenfassung ----	1-4,10, 12,13, 24,25
X	DE 37 42 415 C (FRANK & SCHULTE GMBH) 1. Dezember 1988 (1988-12-01) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 62 -Spalte 3, Zeile 39	1-4, 10-13, 24,25
A	-----	5-9, 14-23
X	DE 37 27 619 C (HAGENBURGER CHAMOTTE TON) 24. November 1988 (1988-11-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3 -----	1-7,24, 25
A	DE 101 24 926 A (NOACK HANS-PETER) 28. November 2002 (2002-11-28) -----	
A	DE 38 23 410 C (H. KRAMER GMBH &CO KG) 24. Mai 1989 (1989-05-24) -----	
A	DE 42 30 161 A (VEITSCH RADEX AG) 10. März 1994 (1994-03-10) -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 131 (C-114), 17. Juli 1982 (1982-07-17) -& JP 57 057824 A (SAKAI KAGAKU KOGYO KK), 7. April 1982 (1982-04-07) Zusammenfassung -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31. Dezember 1998 (1998-12-31) -& JP 10 258343 A (NIPPON STEEL METAL PROD CO LTD), 29. September 1998 (1998-09-29) Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19728368 C	04-03-1999	DE 19728368 C1	04-03-1999
JP 01237049 A	21-09-1989	KEINE	
DE 3742415 C	01-12-1988	DE 3742415 C1	01-12-1988
DE 3727619 C	24-11-1988	DE 3727619 C1	24-11-1988
DE 10124926 A	28-11-2002	DE 10124926 A1	28-11-2002
DE 3823410 C	24-05-1989	DE 3823410 C1	24-05-1989
DE 4230161 A	10-03-1994	DE 4230161 A1	10-03-1994
		BE 1007447 A3	04-07-1995
		FR 2695334 A1	11-03-1994
		IT 1272591 B	26-06-1997
JP 57057824 A	07-04-1982	KEINE	
JP 10258343 A	29-09-1998	JP 3226829 B2	05-11-2001
		CN 1197705 A , B	04-11-1998